

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/069705 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 25/30, 63/00, 63/04 // (A01N 63/00, 25:30) (A01N 63/04, 25:30)**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BELL, Doris [DE/DE]; Am Ellerforst 43, 40625 Düsseldorf (DE). KOPP-HOLTWIESCHE, Bettina [DE/DE]; Tönisstrasse 29, 40599 Düsseldorf (DE).**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01371

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, AZ, BR, CA, CN, JP, MX, US.

(22) Internationales Anmelde datum:
9. Februar 2002 (09.02.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
101 07 714.9 19. Februar 2001 (19.02.2001) DE

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: **MAINX, Hans-Georg; Feldstrasse 17, 42799 Leichlingen (DE).**



(54) Title: ADJUVANTS FOR BIOLOGICAL PESTICIDES

(54) Bezeichnung: ADJUVANTEN FÜR BIOLOGISCHE PFLANZENSCHUTZMITTEL

WO 02/069705 A1

(57) Abstract: The invention relates to the use of compounds of formula: RO-(C₂H₄O)_n(C₃H₆O)_m-R', in which RO represents an alcohol component, selected from the group of branched or linear, saturated or unsaturated monovalent alcohols comprising between 1 and 6 C atoms or polyols comprising between 2 and 12 C atoms and between 2 and 6 hydroxyl groups; R' represents hydrogen and/or an ester group CO-R'', in which R'' stands for a branched or linear, saturated or unsaturated alkyl group comprising between 5 and 29 C atoms; m is a number between 1 and 10 and n equals zero or a number between 1 and 40 and/or to the use of alkyl glycosides as toxicologically safe adjuvants for pesticides containing biological material.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird die Verwendung von Verbindungen der Formel: RO-(C₂H₄O)_n(C₃H₆O)_m-R' in der RO für eine Alkoholkomponente, ausgewählt aus der Gruppe der verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen oder Polyolen mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen und R' für Wasserstoff und/oder eine Estergruppe CO-R'' steht, in der R'' einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 5 bis 29 C-Atomen bedeutet, m eine Zahl zwischen 1 und 10 ist und n Null ist oder eine Zahl zwischen 1 und 40 bedeutet und/oder Alkylglycosiden als toxikologisch unbedenkliche Adjuvantien für Pflanzenschutzmittel, die biologisches Material enthalten.

Adjuvantien für biologische Pflanzenschutzmittel

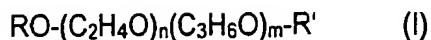
Die vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten alkoxylierte Verbindungen
5 und/oder Alkylglykosiden als Adjuvantien in biologischen Pflanzenschutzmitteln.

Für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln sind neben den Wirkstoffen in der Regel auch sogenannte Adjuvantien einzusetzen, welche die Formulierbarkeit der Mittel verbessern oder besondere Effekte bei der Anwendung der Mittel ermöglichen. Die WO 96/22109 beschreibt die
10 Verwendung von ethoxylierten Fettsäureestern mit bestimmten HLB-Werten zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln oder pharmazeutischen Zubereitungen. Diese Ester sind biologisch abbaubar und selbstemulgierend. Allerdings weisen Pflanzenschutzmittel, die diese Ester als Emulgatoren enthalten nicht immer eine ausreichende Stabilität, gerade bei hohen Temperaturen auf. Aus der DE
15 198 23 252 sind Mittel bekannt, die ethoxylierte Verbindungen, beispielsweise ethoxylierte Fettalkohole oder Ester enthalten, die als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln geeignet sind. In der US 5,958,104 werden Alkylglukoside als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln offenbart. Auch in der
WO 99/55645 werden derartige zuckerhaltige Adjuvantien beschrieben.

Allerdings werden in neuerer Zeit zunehmend sogenannte biologische Schädlingsbekämpfungsmittel
20 eingesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Nützlinge, wie Schlupfwespen, Raubmilben, Marienkäfer Florfliegen oder Nematoden, aber auch verschiedene Mikroorganismen, beispielsweise Bacillus thuringensis, Pilze wie Verticillum lecanii oder Beauveria bassiana, Metharizum ainsoplia oder Paecilomycesarten, die ihrerseits die zu bekämpfenden Schädlinge vertilgen, parasitieren oder durch Infektion abtöten. In der Praxis werden häufig Ruhestadien oder Eier derartiger Nützlinge in an
25 sich üblicher fester oder flüssiger Form formuliert, um diese leichter einsetzen zu können. In diesen Fällen ist es natürlich wichtig, solche Formulierungshilfsmittel einzusetzen, die keine toxische Wirkung auf das biologische Material ausüben können und trotzdem den gewünschten Adjuvanzeffekt aufweisen.

30 Überraschenderweise wurde gefunden, bestimmte alkoxylierte Verbindungen und/oder Zuckerderivate, die oben genannten Anforderungen erfüllen.

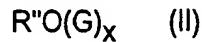
Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



5

in der RO für einen Alkoholrest, ausgewählt aus der Gruppe der verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen oder der Polyole mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen steht und R' für Wasserstoff und/oder eine Estergruppe - CO-R'' steht, in der R'' einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen bedeutet, m eine Zahl zwischen 0 und 10 ist und n Null ist oder eine Zahl zwischen 1 und 100 bedeutet, vorzugsweise 1 bis 40 und/oder b) Alkylglycosiden der allgemeinen Formel (II)

10



15

eingesetzt werden, in der R'' einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht und x eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise 1,2 bis 2,0 bedeutet als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln, die biologische Material enthalten.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) können sowohl in festen als auch flüssigen Formulierungen verwendet werden. Sie bilden mit Wasser sowohl Dispersionen als auch Emulsionen. Im Rahmen dieser Anmeldung werden beide Typen unter dem Begriff Dispersion zusammengefaßt.

25

Die alkoxylierten Fettsäureester der Formel (I) sind bekannte Substanzen, die beispielsweise in der US 2,678,935, US 3,539,518, US 4,022,808 oder GB 1,050,497 beschrieben werden, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist.

30

Die alkoxylierten Fettsäureester können durch alle dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Veresterung von Fettsäuren mit alkoxyliertem Methanol, wie es die US 3,539,518

beschreibt. Dieses Verfahren ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden, es verläuft zweistufig, die Veresterung dauert sehr lange und die Produkte sind durch die hohen Reaktionstemperaturen gefärbt. Außerdem besitzen solchermaßen hergestellte Fettsäuremethylesterethoxylate nach der Veresterung relativ hohe OH-Zahlen, was für manche Anwendungen problematisch sein kann.

- 5 Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Umsetzung von Fettsäureestern mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren, wie in der US 4,022,808 beschrieben.

Vorzugsweise werden die Fettsäurealkylesteralkoxylate aber durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an calcinierten bzw. hydrophobierten Hydrotalciten hergestellt. Dieses Syntheseverfahren sind in den

- 10 Offenlegungsschriften WO 90/13533 und WO 91/15441, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist, ausführlich beschrieben. Die dabei entstehenden Produkte zeichnen sich durch eine niedrige OH-Zahl aus, die Reaktion wird einstufig durchgeführt und man erhält hellfarbige Produkte. Die als Ausgangsstoffe dienenden Fettsäurealkylester können sowohl aus natürlichen Ölen und Fetten gewonnen als auch auf synthetischem Wege hergestellt werden.

15

Die alkoxylierten Fettsäureester enthalten mindestens 1 Mol Propylenoxidgruppen pro Mol Ester. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die pro Mol Ester zwischen 0 und 10 Mol Propylenoxid und 1 bis 100 Mol Ethylenoxideinheiten enthalten. Es ist bevorzugt, daß zusätzlich zu den Propylenoxideinheiten noch zwischen einer und 40 Ethylenoxidgruppen im Molekül enthalten sind.

- 20 Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), die zwischen 1 und 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester enthalten. Besonders bevorzugt sind auch solche Verbindungen, die zwischen 0 und 10 Mol Propylenoxid- und 3 bis 100 Mol Ethylenoxidgruppen in Moleküle enthalten. Bei diesen gemischten Ethylenoxid/Propylenoxid-Addukten können sowohl solche Verbindungen verwendet werden, die mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt wurden, aber auch Verbindungen, die
- 25 in zwei getrennten Schritten mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt wurden.

- 30 Werden Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, die als Alkoholrest RO Polyole enthalten, so beziehen sich die Angaben zur Menge der Ethylen- bzw. Propylenoxideinheiten (Indizes n und m) immer auf das gesamte Molekül. Die genaue Verteilung der Ethylen- bzw. Propylenoxideinheiten auf die verschiedenen Hydroxylgruppen der Polyole gehorcht aber bekanntermaßen einer vom Syntheseverfahren abhängigen Verteilungen.

Die Fettsäureesterreste $-CO-R''$ enthalten Alkylreste R'' mit 1 bis 29 C-Atomen, bevorzugt 5 bis 29. Als Fettsäurekomponente eignen sich natürliche oder synthetische Fettsäuren, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte C_6-C_{30} Fettsäuren, einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen- und Erucasäure.

- 10 Als Alkoholkomponente RO sind geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, z.B. Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol und Cyclohexanol geeignet. Als Polyole mit 2 bis 6 C-Atomen können beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol Glycerin oder Trimethylolpropan und Pentaerythrit verwendet werden.
- 15 Grundsätzlich sind alle Hydroxylgruppen der Alkohole mit den Alkoxiden substituiert, allerdings sind nicht alle endständigen Alkoxidreste mit Estergruppen verschlossen. Wird von Polyolen als Alkoholkomponente RO ausgegangen, wie Glycerin oder Ethylenglykol, können die Mittel daher sowohl Verbindungen der Formel (I) enthalten, die durch Umsetzung der Vollester als auch der Partialester mit Alkoxiden erhalten werden. Es sind aber solche Verbindungen der Formel (I)
- 20 bevorzugt, bei denen alle Hydroxylgruppen der Alkohole alkoxyliert und weiterhin alle endständigen Alkoxid-Gruppen mit Estergruppen der Formel $-CO-R''$ verschlossen sind. Bei diesen bevorzugten Verbindungen steht der Rest R'' in der Formel (I) daher ausschließlich für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen.
- 25 Erfindungsgemäß werden weiterhin vorzugsweise solche alkoxylierten Fettsäureester der Formel (I) eingesetzt, deren Fettsäurekomponente ausgewählt ist aus linearen, unverzweigten C_6 bis C_{18} Fettsäuren und deren Alkoholkomponente Methanol darstellt, wobei diese Ester der Formel (I) vorzugsweise zwischen 0 und 3 Mol Propylenoxid und zwischen 1 und 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester enthalten. Solche Verbindungen können beispielsweise durch die oben beschriebenen
- 30 Reaktionen von Palmitin-, Stearin-, Olein-, Linolin- oder Linolensäure Laurin- und Myristinsäure bzw. deren Estern mit Alkoxiden erhalten werden.

Geeignet sind auch alkoxylierte Ester, bei denen als Alkoholkomponente Glycerin verwendet wird und die Fettsäurekomponente ausgewählt wird aus gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen und die Ester zwischen 3 und 10 Mol Propylenoxid pro Mol Ester enthalten. Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), die

5 zusätzlich noch zwischen 1 und 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Ester enthalten. Derartige Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Glycerinestern natürlicher Fettsäuren wie beispielsweise Palm-, Raps-, Kokos-, Palmkern- oder vorzugsweise von Ricinusöl mit Ethylenoxid erhalten werden.

10 Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Verbindungen der Formel (I) sind nichtionische Verbindungen, die zusätzlich auch durch ihren HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance gemäß der Definition von Griffin; siehe Römpf Lexikon Chemie, 10. Auflage 1997, Seite 1764) charakterisiert werden können. Es sind solche Mittel bevorzugt, die Verbindungen der Formel (I) mit HLB-Werten zwischen 4 und 10 und insbesondere zwischen 5 und 9 enthalten.

15 Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (II) stellen bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), verwiesen.

20 Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligo-glykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungs-
25 technischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 2,0 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Un-

30

decylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligo-glucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-5 Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 10 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Die Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) werden erfindungsgemäß als Adjuvantien in solchen 15 Pflanzenschutzmitteln eingesetzt, welche biologisches Material enthalten. Darunter werden Dauerformen oder Eier sowie Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Viren verstanden. Diese Pflanzenschutzmittel können die Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%. Im Falle von Nützlingen werden die fertig formulierten Mittel als Starterkulturen ausgebracht während im falle das Mikroorganismen enthalten sind feste oder konzentrierte flüssige 20 Formulierungen verwendet werden, die nach Verdünnung mit Wasser beispielsweise als Spritzbrühe eingesetzt werden können. Das Mengenverhältnis zwischen dem biologischen Material und den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) sollte vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 100 betragen.

Neben dem biologischen Material und den Verbindungen der Formel (I) können Pflanzenschutzmittel 25 im Sinne der vorliegenden Erfindung optional noch weitere übliche Inhaltsstoffe und Additive enthalten. Dazu zählen Lösungsmittel, wie Ethlyen- oder Propylenglycole und C₁-C₆-Alkohole, feste Trägerstoffe, wie Lignin, Lignin-Derivate oder Tone und weitere bekannte Emulgatoren bzw. Dispergatoren. Die Dispersionen können auch zusätzlich noch wasserlösliche agrochemische Wirkstoffe enthalten.

30

Die Verwendung der Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) ist dahingehend vorteilhaft, das die Adjuvantien nur eine geringe bzw. keine Phytotoxizität aufweisen, eine hohe Toleranz gegenüber

allen Arten von Mikroorganismen zeigen, keine humantoxischen Eigenschaften haben und Haut und Augen von Menschen nicht reizen, Nützlinge schonen sowie eine gute Netz- und Hafteigenschaft auf Pflanzen zeigen.

Patentansprüche

1. Verwendung von

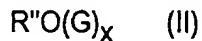
a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

5



in der RO für einen Alkoholrest, ausgewählt aus der Gruppe der verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten einwertigen Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen oder der Polyole mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen steht und R' für Wasserstoff und/oder eine Estergruppe -CO-R'' steht, in der R'' einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen bedeutet, m eine Zahl zwischen 0 und 10 ist und n Null ist oder eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise 1 bis 40, bedeutet
und/oder

b) Alkylglycosiden der allgemeinen Formel (II)



eingesetzt werden, in der R'' einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht und x eine beliebige Zahl zwischen 1 und 6 bedeutet, als Adjuvantien in Pflanzenschutzmitteln, die biologisches Material enthalten.

- 25 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) R'' ausschließlich für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 29 C-Atomen steht.
- 30 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) RO für einen Glycerinrest und R'' für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 17 bis 21 C-Atomen steht.

4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) n eine Zahl zwischen 1 und 6 und m eine Zahl zwischen 0 und 30 bedeutet.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) m eine Zahl zwischen 0 und 3 und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) –CO-R“ für einen Ricinolsäurerest und RO für einen Glycerinrest stehen.
- 10 7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) RO für einen Methanolrest und R“ für einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 5 bis 17 C-Atomen steht.
- 15 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) einen HLB-Wert zwischen 4 und 10 aufweisen.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen dem biologischen Material und den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) zwischen 1 : 1 und 1 : 100 beträgt.
- 20 10. Verwendung von Verbindungen der Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß R' für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und G für eine Glucoseeinheit steht und x den Wert 1,2 bis 2,0 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/01371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N25/30 A01N63/00 A01N63/04 // (A01N63/00, 25:30),
(A01N63/04, 25:30)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 24013 A (ECOSCIENCE CORP) 9 December 1993 (1993-12-09) page 1, paragraph 1 page 5, paragraph 2 page 6, paragraph 1 page 7, paragraph 2 page 17, paragraph 2 page 18, paragraph 2	1-10
Y	---	1-10
Y	WO 00 02451 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;TAPAVICZA STEPHAN VON (DE); BELL DORIS (D) 20 January 2000 (2000-01-20) page 3, line 9 - line 15 page 4, paragraph 2 - paragraph 3 page 5, paragraph 4 -page 9, paragraph 1 page 11, paragraph 3 -page 12, paragraph 1 ---	1-10
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2002

Date of mailing of the international search report

23/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/01371

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 12868 A (NONOMURA ARTHUR M ;BENSON ANDREW A (US)) 18 March 1999 (1999-03-18) the whole document ---	1,9,10
X	EP 0 664 955 A (NEMATECH CO LTD) 2 August 1995 (1995-08-02) page 2, line 42 - line 43 page 3, line 21 - line 23 ---	1-6
X	EP 0 900 524 A (JAPAN TOBACCO INC) 10 March 1999 (1999-03-10) page 3, line 11 - line 21 page 4, line 28 - line 41 ---	1-4,6,8
X	WO 89 04602 A (BIOSYS) 1 June 1989 (1989-06-01) page 9, line 1 - line 23 ---	1-3,8
X	WO 96 28022 A (MYCOGEN CORP) 19 September 1996 (1996-09-19) page 4, line 33 - line 37 page 5, line 18 - line 27 page 6, line 18 - line 24. page 7, line 30 -page 8, line 33 ---	1,2,4,7, 8
X	US 5 747 025 A (MEADOWS MARTIN PAUL ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) column 1, line 23 - line 32 column 4, line 39 - line 59 ---	1,2,4,5, 8
X	R.PRASAD: "Role of Adjuvants in Modyfying the Efficacy of a Biohrbicide on Forest Species: Compatability Studies under Laboratory Conditions" PESTICIDE SCIENCE., vol. 38, no. 3, 1993, pages 273-275, XP002204695 ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER. BARKING., GB ISSN: 0031-613X page 275, paragraph 2 column 2, paragraph 4 ---	1
A	US 5 747 029 A (TILLEY ANTHONY M ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) example 5 ---	2-10
A	WO 99 55645 A (HENKEL CORP) 4 November 1999 (1999-11-04) page 1, paragraph 4 -page 7, paragraph 1 page 15, paragraph 6 -page 18 ---	1-10
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01371

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 60851 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;REINHARDT JUERGEN (DE); BEHLER ANSGAR (DE) 2 December 1999 (1999-12-02) page 2, paragraph 3 page 5, paragraph 4 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/01371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9324013	A 09-12-1993	AU	4095897 A		08-01-1998
		AU	679684 B2		10-07-1997
		AU	4394993 A		30-12-1993
		BR	9306616 A		08-12-1998
		CA	2136204 A1		09-12-1993
		EP	0649278 A1		26-04-1995
		JP	7508645 T		28-09-1995
		US	5989898 A		23-11-1999
		WO	9324013 A2		09-12-1993
		US	5679362 A		21-10-1997
WO 0002451	A 20-01-2000	DE	19830889 A1		13-01-2000
		DE	19849253 A1		27-04-2000
		AU	4903599 A		01-02-2000
		BR	9912027 A		20-11-2001
		CN	1311631 T		05-09-2001
		WO	0002451 A1		20-01-2000
		EP	1096853 A1		09-05-2001
		NO	20010153 A		08-03-2001
		TR	200003811 T2		21-06-2001
		AU	1039900 A		15-05-2000
		BR	9914802 A		10-07-2001
		CN	1328418 T		26-12-2001
		WO	0024255 A1		04-05-2000
		EP	1124420 A1		22-08-2001
WO 9912868	A 18-03-1999	US	5958104 A		28-09-1999
		AU	743615 B2		31-01-2002
		AU	9316698 A		29-03-1999
		BR	9812457 A		19-09-2000
		EP	1027309 A1		16-08-2000
		WO	9912868 A1		18-03-1999
EP 0664955	A 02-08-1995	JP	7206619 A		08-08-1995
		AU	683322 B2		06-11-1997
		AU	1025595 A		03-08-1995
		BR	9500340 A		17-10-1995
		CN	1108886 A ,B		27-09-1995
		EP	0664955 A1		02-08-1995
		ES	2126795 T3		01-04-1999
		US	5593668 A		14-01-1997
EP 0900524	A 10-03-1999	JP	10182309 A		07-07-1998
		AU	709557 B2		02-09-1999
		AU	7840198 A		31-07-1998
		EP	0900524 A1		10-03-1999
		US	6143312 A		07-11-2000
		CA	2247010 A1		09-07-1998
		CN	1211898 A		24-03-1999
		WO	9828977 A1		09-07-1998
WO 8904602	A 01-06-1989	US	5023183 A		11-06-1991
		AT	127658 T		15-09-1995
		AU	2713088 A		14-06-1989
		AU	620833 B2		27-02-1992
		CA	1318625 A1		01-06-1993
		DE	3854477 D1		19-10-1995
		DE	3854477 T2		07-03-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 8904602	A	EP HU JP JP RU WO	0390819 A1 54269 A2 2723206 B2 3501803 T 2044484 C1 8904602 A1	10-10-1990 28-02-1991 09-03-1998 25-04-1991 27-09-1995 01-06-1989
WO 9628022	A	19-09-1996	AU WO US	5174596 A 9628022 A2 6103768 A
US 5747025	A	05-05-1998	US	5501852 A
US 5747029	A	05-05-1998	NONE	
WO 9955645	A	04-11-1999	AU WO	3740499 A 9955645 A1
WO 9960851	A	02-12-1999	DE AU AU WO EP US	19823252 A1 737601 B2 4041299 A 9960851 A1 1082007 A1 6403529 B1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/01371

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/30 A01N63/00 A01N63/04
(A01N63/04, 25:30)

//(A01N63/00, 25:30),

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	WO 93 24013 A (ECOSCIENCE CORP) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Seite 1, Absatz 1 Seite 5, Absatz 2 Seite 6, Absatz 1 Seite 7, Absatz 2 Seite 17, Absatz 2 Seite 18, Absatz 2	1-10
Y	---	1-10
Y	WO 00 02451 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;TAPAVICZA STEPHAN VON (DE); BELL DORIS (D) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Seite 3, Zeile 9 - Zeile 15 Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 5, Absatz 4 -Seite 9, Absatz 1 Seite 11, Absatz 3 -Seite 12, Absatz 1	1-10
	---	-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Juli 2002	23/07/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/01371

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 12868 A (NONOMURA ARTHUR M ; BENSON ANDREW A (US)) 18. März 1999 (1999-03-18) das ganze Dokument ---	1,9,10
X	EP 0 664 955 A (NEMATECH CO LTD) 2. August 1995 (1995-08-02) Seite 2, Zeile 42 – Zeile 43 Seite 3, Zeile 21 – Zeile 23 ---	1-6
X	EP 0 900 524 A (JAPAN TOBACCO INC) 10. März 1999 (1999-03-10) Seite 3, Zeile 11 – Zeile 21 Seite 4, Zeile 28 – Zeile 41 ---	1-4,6,8
X	WO 89 04602 A (BIOSYS) 1. Juni 1989 (1989-06-01) Seite 9, Zeile 1 – Zeile 23 ---	1-3,8
X	WO 96 28022 A (MYCOGEN CORP) 19. September 1996 (1996-09-19) Seite 4, Zeile 33 – Zeile 37 Seite 5, Zeile 18 – Zeile 27 Seite 6, Zeile 18 – Zeile 24 Seite 7, Zeile 30 – Seite 8, Zeile 33 ---	1,2,4,7, 8
X	US 5 747 025 A (MEADOWS MARTIN PAUL ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Spalte 1, Zeile 23 – Zeile 32 Spalte 4, Zeile 39 – Zeile 59 ---	1,2,4,5, 8
X	R.PRASAD: "Role of Adjuvants in Modifying the Efficacy of a Bioherbicide on Forest Species: Compatibility Studies under Laboratory Conditions" PESTICIDE SCIENCE., Bd. 38, Nr. 3, 1993, Seiten 273-275, XP002204695 ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER. BARKING., GB ISSN: 0031-613X Seite 275, Absatz 2 Spalte 2, Absatz 4 ---	1
A	---	2-10
A	US 5 747 029 A (TILLEY ANTHONY M ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Beispiel 5 ---	1-10
A	WO 99 55645 A (HENKEL CORP) 4. November 1999 (1999-11-04) Seite 1, Absatz 4 – Seite 7, Absatz 1 Seite 15, Absatz 6 – Seite 18 ---	1-10
	-/-	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/01371

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 60851 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;REINHARDT JUERGEN (DE); BEHLER ANSGAR (DE) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Seite 2, Absatz 3 Seite 5, Absatz 4 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9324013	A	09-12-1993	AU AU AU BR CA EP JP US WO US	4095897 A 679684 B2 4394993 A 9306616 A 2136204 A1 0649278 A1 7508645 T 5989898 A 9324013 A2 5679362 A		08-01-1998 10-07-1997 30-12-1993 08-12-1998 09-12-1993 26-04-1995 28-09-1995 23-11-1999 09-12-1993 21-10-1997
WO 0002451	A	20-01-2000	DE DE AU BR CN WO EP NO TR AU BR CN WO EP	19830889 A1 19849253 A1 4903599 A 9912027 A 1311631 T 0002451 A1 1096853 A1 20010153 A 200003811 T2 1039900 A 9914802 A 1328418 T 0024255 A1 1124420 A1		13-01-2000 27-04-2000 01-02-2000 20-11-2001 05-09-2001 20-01-2000 09-05-2001 08-03-2001 21-06-2001 15-05-2000 10-07-2001 26-12-2001 04-05-2000 22-08-2001
WO 9912868	A	18-03-1999	US AU AU BR EP WO	5958104 A 743615 B2 9316698 A 9812457 A 1027309 A1 9912868 A1		28-09-1999 31-01-2002 29-03-1999 19-09-2000 16-08-2000 18-03-1999
EP 0664955	A	02-08-1995	JP AU AU BR CN EP ES US	7206619 A 683322 B2 1025595 A 9500340 A 1108886 A ,B 0664955 A1 2126795 T3 5593668 A		08-08-1995 06-11-1997 03-08-1995 17-10-1995 27-09-1995 02-08-1995 01-04-1999 14-01-1997
EP 0900524	A	10-03-1999	JP AU AU EP US CA CN WO	10182309 A 709557 B2 7840198 A 0900524 A1 6143312 A 2247010 A1 1211898 A 9828977 A1		07-07-1998 02-09-1999 31-07-1998 10-03-1999 07-11-2000 09-07-1998 24-03-1999 09-07-1998
WO 8904602	A	01-06-1989	US AT AU AU CA DE DE	5023183 A 127658 T 2713088 A 620833 B2 1318625 A1 3854477 D1 3854477 T2		11-06-1991 15-09-1995 14-06-1989 27-02-1992 01-06-1993 19-10-1995 07-03-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01371

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8904602	A		EP 0390819 A1 HU 54269 A2 JP 2723206 B2 JP 3501803 T RU 2044484 C1 WO 8904602 A1	10-10-1990 28-02-1991 09-03-1998 25-04-1991 27-09-1995 01-06-1989
WO 9628022	A	19-09-1996	AU 5174596 A WO 9628022 A2 US 6103768 A	02-10-1996 19-09-1996 15-08-2000
US 5747025	A	05-05-1998	US 5501852 A	26-03-1996
US 5747029	A	05-05-1998	KEINE	
WO 9955645	A	04-11-1999	AU 3740499 A WO 9955645 A1	16-11-1999 04-11-1999
WO 9960851	A	02-12-1999	DE 19823252 A1 AU 737601 B2 AU 4041299 A WO 9960851 A1 EP 1082007 A1 US 6403529 B1	02-12-1999 23-08-2001 13-12-1999 02-12-1999 14-03-2001 11-06-2002